



PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

<p>(51) 国際特許分類 C08L 67/02, C08K 5/00, C08G 63/672, D01F 6/62, 6/84 // (C08K 5/00, 5:52, 5:098, 5:13)</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO99/11709</p> <p>(43) 国際公開日 1999年3月11日(11.03.99)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP98/03959</p> <p>(22) 国際出願日 1998年9月3日(03.09.98)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平9/252686 1997年9月3日(03.09.97)</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 旭化成工業株式会社 (ASAHI KASEI KOGYO KABUSHIKI KAISHA)[JP/JP] 〒530-8205 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号 Osaka, (JP)</p> <p>(72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 加藤仁一郎(KATO, Jinichiro)[JP/JP] 〒882-0036 宮崎県延岡市桜園町34 東旭アパート333 Miyazaki, (JP) 藤本克宏(FUJIMOTO, Katsuhiko)[JP/JP] 〒882-0036 宮崎県延岡市桜園町22 桜園アパート122 Miyazaki, (JP) 石渕哲子(ISHIBUCHI, Tetsuko)[JP/JP] 〒882-0872 宮崎県延岡市愛宕町3-157 メガブラザハウス1001 Miyazaki, (JP)</p>	<p>(74) 代理人 弁理士 石田 敬, 外(ISHIDA, Takashi et al.) 〒105-8423 東京都港区虎ノ門三丁目5番1号 虎ノ門37森ビル 青和特許法律事務所 Tokyo, (JP)</p> <p>(81) 指定国 JP, KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>	
<p>(54)Title: POLYESTER RESIN COMPOSITION</p> <p>(54)発明の名称 ポリエステル樹脂組成物</p> <p>(57) Abstract A polyester resin composition containing at least 90 % by weight of polytrimethylene terephthalate and having a limiting viscosity of 0.4 to 2, a phosphorus compound content of 10 to 150 ppm (in terms of phosphorus element), a cyclic dimer content of not above 3 % by weight and a bis(3-hydroxypropyl) ether content of 2 % or below. It is excellent in spinning stability and melting stability and usable for producing polytrimethylene terephthalate fibers having excellent whiteness and strength.</p>		

---

# Printed by EAST

---

**UserID:** tmatochik

**Computer:** TRN03389

**Date:** 10/24/2007

**Time:** 15:26

## Document Listing

Document	Image pages	Text pages	Error pages
WO 9911709 A1	37	0	0
<b>Total</b>	<b>37</b>	<b>0</b>	<b>0</b>

(57)要約

90重量%以上がポリトリメチレンテレフタレートから構成されたポリエステル樹脂組成物において、樹脂組成物は極限粘度0.4～2を有し、10～250ppmのリン元素量に相当するリン化合物を含有し、更に3重量%を超えない環状ダイマー量を含有しており、かつビス(3-ヒドロキシプロピル)エーテルが2重量%以下含むポリポリエステル樹脂組成物を開示する。

このポリエステル樹脂組成物は、紡糸安定性、熔融安定性に優れたもので、白度、強度の優れたポリトリメチレンテレフタレート系繊維の製造に用いられる。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AL	アルバニア	FI	フィンランド	LK	スリ・ランカ	SI	スロヴェニア
AM	アルメニア	FR	フランス	LR	リベリア	SK	スロヴァキア
AT	オーストリア	GA	ガボン	LS	レソト	SL	シエラ・レオネ
AU	オーストラリア	GB	英国	LT	リトアニア	SN	セネガル
AZ	アゼルバイジャン	GD	グレナダ	LU	ルクセンブルグ	SZ	スワジランド
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GE	グルジア	LV	ラトヴィア	TD	チャード
BB	バルバドス	GH	ガーナ	MC	モナコ	TG	トーゴ
BE	ベルギー	GM	ガンビア	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BF	ブルキナ・ファソ	GN	ギニア	MG	マダガスカル	TM	トルクメニスタン
BG	ブルガリア	GW	ギニア・ビサウ	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TR	トルコ
BJ	ベナン	GR	ギリシャ		共和国	TT	トリニダード・トバゴ
BR	ブラジル	HR	クロアチア	ML	マリ	UA	ウクライナ
CA	ベラルーシ	HU	ハンガリー	MN	モンゴル	UG	ウガンダ
CC	カナダ	ID	インドネシア	MR	モーリタニア	US	米国
CF	中央アフリカ	IE	アイルランド	MW	マラウイ	UZ	ウズベキスタン
CG	コンゴ	IL	イスラエル	MX	メキシコ	VN	ヴェトナム
CH	スイス	IN	インド	NE	ニジェール	YU	ユーゴスラビア
CI	コートジボアール	IS	アイスランド	NL	オランダ	ZW	ジンバブエ
CM	カメルーン	IT	イタリア	NO	ノルウェー		
CN	中国	JP	日本	NZ	ニュージーランド		
CU	キューバ	KE	ケニア	PL	ポーランド		
CY	キプロス	KG	キルギスタン	PT	ポルトガル		
CZ	チェッコ	KP	北朝鮮	RO	ルーマニア		
DE	ドイツ	KR	韓国	RU	ロシア		
DK	デンマーク	KZ	カザフスタン	SD	スーダン		
EE	エストニア	LC	セントルシア	SE	スウェーデン		
ES	スペイン	LI	リヒテンシュタイン	SG	シンガポール		

## 明 細 書

## ポリエステル樹脂組成物

## 技術分野

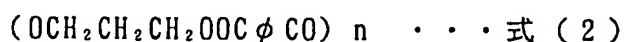
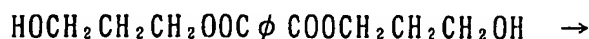
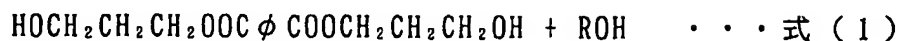
本発明は、白度、紡糸安定性、熔融安定性に優れたポリエステル樹脂組成物であり、詳しくはそれ自体白度に優れ、かつ紡糸安定性および熔融安定性に優れているために熔融紡糸段階における樹脂組成物の着色、熱分解による分子量低下が起こりにくく、その結果高強度の繊維が得られ易いポリトリメチレンテレフタレートからなる樹脂組成物に関する。

## 従来技術

ポリトリメチレンテレフタレート繊維は、低弾性率から由来するソフトな風合い、優れた弾性回復性、易染性といったナイロン繊維に類似した性質と、ウォッシュアンドウエアー性、寸法安定性、耐黄変性といったポリエチレンテレフタレート繊維に類似した性質を併せ持つ画期的な繊維であり、その特徴を活かして、衣料、カーペット等への応用が進められつつある。

ポリトリメチレンテレフタレートは、化学構造的に類似するポリエチレンテレフタレートやポリブチレンテレフタレートと同様の方法で重合できる。すなわち予めテレフタル酸またはテレフタル酸ジメチルのようなテレフタル酸の低級アルコールジエステルと、トリメチレングリコール（または、1, 3-プロパンジオールとも呼ばれる）とを、無触媒あるいは金属カルボン酸塩、チタンアルコキサイド、有機酸等の触媒存在下、式（1）で示されるエステル交換反応を加熱しながら行い、その後、チタンアルコキサイドやアンチモ

ン酸化物等の触媒を用いて減圧下で式(2)で示される重縮合反応を行うことによって重合することができる。



(ただし、式(1)、(2)中、Rは水素またはメチル基を、 $\phi$ はパラ結合するベンゼン環を表す)

しかしながら、ポリトリメチレンテレフタレートの重合は、ポリエチレンテレフタレートやポリブチレンテレフタレートとは異なっており、技術的に困難さを伴い、未だ克服されるべき様々な課題がある。すなわちこの技術課題を列挙すると、特に以下に示す白度、紡糸安定性、熔融安定性の3つの問題に集約できる。

白度に関する問題とは、重合段階でポリマーが黄色く着色するために、得られた繊維や布帛も着色し、商品性能が損なわれることである。ポリトリメチレンテレフタレート繊維のソフトな風合いや優れた弾性回復性、イージーケア特性を活かせる分野として、特にインナーウェア、パンティストッキング、スポーツウェア、アウトウェア等が有望と考えられる。これらの分野に商品展開するためには繊維の白度が十分高く、そのために淡色から濃色のあらゆる染色物の色が鮮やかに発色することが必要となる。しかしながら、ポリトリメチレンテレフタレートは重合段階で着色しやすく、仮にそのようなポリマーを用いて染色した繊維や布帛を製造しても、その染色物の色の鮮明さを欠き、商品性を著しく損なうことになる。

紡糸安定性に関する問題とは、ポリマーに含まれる不純物が多く、それらが紡糸安定性に悪影響を及ぼすことである。すなわち、ポリトリメチレンテレフタレートの重合過程では、環状ダイマー、そ

の他の環状、線状オリゴマー等の生成量が多く、それらが紡糸時に紡口周りに析出し、糸切れや紡口を掃除する頻度（ワイピング周期という）が増えてしまうという問題がある。とりわけ、環状ダイマーの量が多く、上記の問題の主原因となっている。

溶融安定性に関する問題とは、溶融したポリマーの熱安定性が乏しく、溶融によりポリマーの分子量が低下したり、ポリマーが着色したりすることである。特に、分子量の低下が起こりやすいということは、ポリマーの段階で分子量を高くしておいても溶融紡糸の段階で分子量が低下してしまうことを意味する。このような現象が起こると、得られる繊維の強度を高めることが困難になり、得られた布帛の引き裂き強度や破裂強度の低下といった商品の基本性能に悪影響を及ぼす。

以下に引用する公知技術には、上述した3つの技術課題の全てを解決して、白度に優れ、工業的に生産し易い、十分な強度を持つポリトリメチレンテレフタレート繊維を得た例を見いだすことはできない。

ポリトリメチレンテレフタレートの白度や紡糸性を向上させる方法としては、いくつかの公知技術が知られている。

例えば、特開平5-262862号公報には、白度を向上させるために、重合触媒として錫触媒を用いる技術が開示されている。しかしながら、本発明者らの検討によれば、錫触媒を用いると重合速度は非常に速いが、白度は触媒としてチタンアルコキシドを用いたときよりもむしろ悪くなった。また、エステル交換触媒として酢酸亜鉛や重縮合触媒として錫触媒を用いているが、このような組み合わせで固相重合を行わずに溶融重合のみ行くと、環状ダイマー量が3重量%を越えるので、紡糸安定性はよくない。また、この公知技術の実施例では重合中にトリデシルホスフェート最大500ppm

を共存させている。このような長鎖を持つ化合物を共存させると、染色段階で泡が出たり、染色斑を起こしやすくなるといった欠点を有する。更に、錫触媒やトリデシルホスフェートを用いると、得られる繊維の強度が低く、3.5 g/d以上の強度を発現することは困難であった。

また、白度を向上させるために、エステル交換反応触媒としてチタン触媒、重縮合触媒としてアンチモン触媒を用いることが提案されている（ケミカル ファイバーインターナショナル 第45巻 263～264頁、1996年）。この文献では副生成物の発生についても触れられており、ポリトリメチレンテレフタレートにはオリゴマーが場合によっては3%以上含有され、これらの不純物が紡糸工程や染色工程で問題になることが示されている。しかしながら、本発明者らの検討によれば、アンチモン触媒を用いると重合速度が遅くなり、そのためにポリマーが高温で曝される時間が長くなってむしろ白度が低下する。またこの方法でも、環状ダイマー量の削減、ポリマーの溶融安定性の向上させるための具体的な手段については何ら示されていない。

ポリトリメチレンテレフタレートの白度の向上とオリゴマーの低減を達成する方法として、特開平8-311177号公報には、紡糸工程で紡糸口金面やその付近に生成する白粉を少なくし、糸切れを抑制するために、常法で得たポリトリメチレンテレフタレートを減圧下、190～200℃程度で固相重合を行い、極限粘度が0.9以上、チップの黄色みの判断指標として用いられているb値が10以下、オリゴマー含有率が1重量%以下のポリトリメチレンテレフタレート樹脂が開示されている。この公知例の実施例では、リン化合物やコバルト化合物を用いることなく、テレフタル酸と1,3-プロパンジオールを無触媒でエステル交換させ、その後、テトラ

ブチルチタネート（チタンブトキシド）を添加し、極限粘度 0.70 のプレポリマーを調製した後、固相重合して極限粘度 1.02 のポリマーを得ている。しかしながら、このようなポリマーは溶融すると、急激に熱分解が生じて分子量が低下する。従って、この公知方法で得た高重合度のポリマーを用いて繊維にしても、紡糸段階で粘度低下が生じるために十分な強度を示す繊維が得られない。

また、国際出願（WO）9823662 号公報には、空气中で加熱された時に発生するアクロレイン量を減らすために、ヒンダードフェノール部分で末端封鎖されたポリトリメチレンテレフタレート及びその製造方法が開示されている。この先行技術では、テレフタル酸、トリメチレングリコール、ヒンダードフェノール部分を有するエステル形成性単官能ジカルボン酸をトリフェニルホスファイト系安定剤存在下、高圧下でエステル交換反応を行い、その後重縮合反応させてポリマーを得ている。しかしながら、ここで用いるトリフェニルホスファイト系安定剤は昇華性が高いので、高温の真空中で行う重縮合反応の段階で部分的に昇華し、得られたポリマーのリン元素量は本発明の規定の範囲からはずれてしまう。従って、得られるポリマーは溶融安定性が低く、強度の高い繊維を得ることが困難となる。もちろん、この公知公報には溶融安定性が繊維の強度に与える問題についての示唆すら記載されていない。また、この公報中、ビス（3-ヒドロキシプロピル）エーテルがポリマーに約 4 モル％（重量％では 2 重量％を越える）含まれると記載されているが、このようなポリマーは、溶融安定性や耐光性を著しく低下させるので、衣料用には使用することができない。更に、この公知技術では、エステル交換反応が高圧下で行われるので、実験室的な重合は容易に行えるが、工業的には高圧に耐えうる極めて大がかりな設備が必要となり、経済性が極めて劣るといった欠点もある。



## 発明の開示

本発明の目的は、それ自体白度に優れ、紡糸段階でも着色が少ないポリトリメチレンテレフタレート樹脂組成物を提供することにある。

本発明の目的は、前記に加えて、紡糸安定性に優れ、熔融安定性に優れており、熔融紡糸過程で熱分解により分子量の低下を起しにくいポリトリメチレンテレフタレート樹脂組成物を提供することである。

本発明の更に具体的な目的は、白度が高く、高い強度を示すポリトリメチレンテレフタレート系繊維を製造することができるポリトリメチレンテレフタレート樹脂組成物を提供することである。

本発明者らは、それ自体白度に優れ、紡糸段階でも着色が少なく、かつ高強度が発現し易いポリトリメチレンテレフタレートを製造する方法を種々検討した結果、ポリトリメチレンテレフタレートが適切な粘度を持ち、リン化合物を添加することと重合条件が最適化されることで、白度の向上と紡糸安定性や熔融安定性に悪影響を及ぼす不純物の量を低下させることに成功し、本発明に到達した。

すなわち本発明は、下記の(1)～(4)の条件を満たす、極限粘度が0.4～2のポリエステル樹脂組成物である

(1) 90重量%以上がポリトリメチレンテレフタレートから構成されること

(2) リン元素量として10～250ppmに相当するリン化合物を含むこと

(3) 3重量%以下の環状ダイマーを含むこと

(4) 2重量%以下のビス(3-ヒドロキシプロピル)エーテルを含んでいて、かつポリトリメチレンテレフタレートに共重合されていること。

本発明のポリエステル樹脂組成物は、樹脂組成物の重量に対し少なくとも 90 重量%がポリトリメチレンテレフタレートから構成されるポリエステル樹脂組成物である。ここでポリトリメチレンテレフタレートとは、テレフタル酸を酸成分とトリメチレングリコール（1, 3-プロパンジオールともいう）をジオール成分としたポリエステルである。

組成物の組成成分であるポリトリメチレンテレフタレートには、樹脂組成物の重量に対し 10 重量%以下で他の共重合成分を含有してもよい。共重合成分の例としては、5-ナトリウムスルホイソフタル酸、5-カリウムスルホイソフタル酸、4-ナトリウムスルホ-2, 6-ナフタレンジカルボン酸、3, 5-ジカルボン酸ベンゼンスルホン酸テトラメチルホスホニウム塩、3, 5-ジカルボン酸ベンゼンスルホン酸テトラブチルホスホニウム塩、3, 5-ジカルボン酸ベンゼンスルホン酸トリブチルメチルホスホニウム塩、2, 6-ジカルボン酸ナフタレン-4-スルホン酸テトラブチルホスホニウム塩、2, 6-ジカルボン酸ナフタレン-4-スルホン酸テトラメチルホスホニウム塩、3, 5-ジカルボン酸ベンゼンスルホン酸アンモニウム塩、1, 2-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 5-ペンタメチレングリコール、1, 6-ヘキサメチレングリコール、ヘプタメチレングリコール、オクタメチレングリコール、デカメチレングリコール、ドデカメチレングリコール、1, 4-シクロヘキサンジオール、1, 3-シクロヘキサンジオール、1, 2-シクロヘキサンジオール、1, 4-シクロヘキサンジメタノール、1, 3-シクロヘキサンジメタノール、1, 2-シクロヘキサンジメタノール、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ヘプタン二酸、オクタン二酸、セバシン酸、ドデカン二酸、2-

メチルグルタル酸、2-メチルアジピン酸、フマル酸、マレイン酸、イタコン酸、1,4-シクロヘキサジカルボン酸、1,3-シクロヘキサジカルボン酸、1,2-シクロヘキサジカルボン酸等のエステル形成性モノマーが挙げられる。

本発明のポリエステル樹脂組成物の極限粘度 $[\eta]$ （固有粘度ともいう）は、0.4～2.0であることが必要である。極限粘度が0.4未満の場合は、樹脂組成物を構成するポリトリメチレンテレフタレートの重合度が低すぎるため、得られる繊維の強度が低くなる他、紡糸性が不安定となる。逆に極限粘度が2.0を越える場合は、熔融粘度が高すぎるために、ギアポンプでの計量がスムーズに行われなくなり、吐出不良等で紡糸性は低下する。更に好ましい極限粘度は、0.6～1.5、特に好ましくは0.6～1.4で、強度、紡糸性に優れたポリトリメチレンテレフタレート系繊維を得ることができる。

本発明のポリエステル樹脂組成物は、10～250ppmのリン元素量に相当するリン化合物を含有していることが必要である。モノマーが重合から衣料製品になるまでには、熔融重合、固相重合、高温でのチップ乾燥、熔融紡糸、精練、熱セット、染色等の工程を経るが、リン化合物はこれらの各段階段階での着色防止、熔融安定性の向上に非常に大きな効果を発揮する。

以下、リン化合物に関して詳細に説明する。

ポリトリメチレンテレフタレートは、一般的によく衣料用に用いられるポリエチレンテレフタレートやポリブチレンテレフタレートとは異なり、とりわけ熔融重合、乾燥や熔融紡糸で黄色く着色しやすいが、リン化合物はこれらを抑制するのに特に有効である。また、ポリトリメチレンテレフタレートは熔融安定性が低いために紡糸時に重合度が低下しやすく、仮に極限粘度の高いポリマーを用いて

紡糸をしても、この重合度低下によって得られた繊維の強度がそれほど高くないといった欠点を有する。リン化合物は、このポリマーの粘度低下に対しても大きな抑制効果を示す。

リン化合物としては有機リン化合物が好ましく、特に着色防止、溶融安定性の効果が優れ、紡糸性に悪影響を及ぼさないことから、 $O=P(OR_1)(OR_2)(OR_3)$  なるホスフェートまたは、 $P(OR_4)(OR_5)(OR_6)$  なるホスファイトが好ましい。更に、ここで、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ 、 $R_6$  は異種または同種であり、水素原子、または炭素数 1～8 までの有機基、アルカリ金属、アルカリ土類金属から選ばれたものが好ましい。

ここで、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ 、 $R_6$  が炭素数が 9 以上では、染色段階で発泡したり、そのためか染色斑を起こしやすくなったり、強度が高くなりにくいといった欠点を有する。また、これらの  $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ 、 $R_6$  のうち、リン化合物の一つのアルコキシ基は水素原子または、炭素数が 1～8 のアルキル基であることが好ましい。これは、これらのアルコキシ基がトリメチレングリコールとエステル交換して、ポリマー中に分散しやすい形態となるからである。分子オーダーで分散したこのようなリン化合物は、特に着色防止、溶融安定性向上の効果が高い。これに対し、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ 、 $R_6$  が全てフェノキシ基あるいは、そのベンゼン環上の水素原子の一部、もしくは全部が置換された基は、トリメチレングリコールとエステル交換しにくいために、分子オーダーで分散しにくくなったり、あるいは昇華性を有するため、重合中に系外へ飛散して着色防止、溶融安定性向上の効果が低くなる傾向がある。従って、好ましくは、リン化合物の少なくとも 1 つのアルコキシ基は水素原子、または炭素数 1～8 までのアルキル基、アルカリ金属、またはアルカリ土類金属であることが好まし

い。また、リン化合物としては、 $P(OR_1)(OR_2)(OR_3)$  なるホスファイトは若干重合を阻害する傾向にあるため、特に  $O=P(OR_1)(OR_2)(OR_3)$  なるホスフェートが好ましい。

これらのリン化合物の好ましい具体例としては、リン酸、トリメチルホスフェート、トリエチルホスフェート、トリプロピルホスフェート、トリブチルホスフェート、トリペンチルホスフェート、トリヘキシルホスフェート、トリヘプチルホスフェート、トリオクチルホスフェート、ジメチルエチルホスフェート、ジメチルホスフェート、メチルホスフェート、3-ヒドロキシプロピルホスフェート、ビス(3-ヒドロキシプロピル)ホスフェート、トリス(3-ヒドロキシプロピル)ホスフェート、トリフェニルホスフェート、亜リン酸、トリメチルホスファイト、トリエチルホスファイト、トリプロピルホスファイト、トリブチルホスファイト、トリペンチルホスファイト、トリヘキシルホスファイト、トリヘプチルホスファイト、トリオクチルホスファイト、ジメチルエチルホスファイト、ジメチルホスファイト、メチルホスファイト、3-ヒドロキシプロピルホスファイト、ビス(3-ヒドロキシプロピル)ホスファイト、トリス(3-ヒドロキシプロピル)ホスファイト、トリフェニルホスファイト、リン酸ナトリウム、リン酸カリウム、リン酸マグネシウム、リン酸カルシウム、リン酸ジメチルナトリウム、リン酸メチルジナトリウム等が挙げられ、着色防止、溶融安定性の効果が優れ、重合を妨げる能力が低いという観点からリン酸、トリメチルホスフェート、トリエチルホスフェート、トリプロピルホスフェートが特に好ましい。

樹脂組成物に含まれるリン化合物の量としては、樹脂組成物中に含まれるリン元素の重量分率を以て示すことができ、その範囲とし

ては、10～250 ppmであることが必要である。10 ppm未満では着色防止、粘度低下抑制の効果が十分に発揮されず、250 ppmを越えると、これらの効果は十分に得られるものの、重合触媒が部分的に失活するために熔融重合や固相重合が進行しにくくなる。リン化合物の量は、好ましくは、35～150 ppm、更に好ましくは50～120 ppmである。

なお、詳細は後述するが、ポリトリメチレンテレフタレートのコポリマーにおいては、重縮合触媒としてチタンブトキシド、チタンイソプロポキシドのようなチタンアルコキシドや三酸化アンチモン等の金属化合物を用いる。重縮合触媒として用いる金属化合物中の金属元素の種類としては、その活性の高さからチタン、スズ、アンチモンが用いられる。本発明で用いるリン化合物は、これらの重縮合触媒と反応して重合時間が若干長くなる場合がある。そこで、重合時間が長くなることを抑制し、かつ着色防止、熔融安定性の向上を達成するためには、重縮合触媒として用いる金属元素のモル数に対するリン化合物のリン元素のモル数との割合を好ましくは0.4～3、特に好ましくは0.55～2に設定するのがよい。

また、本発明のポリエステル樹脂組成物には、コバルト化合物をリン化合物と併用することが特に好ましく、その併用により、熔融重合、乾燥や熔融紡糸での着色を著しく少なくする相乗効果がある。コバルト化合物としては、酢酸コバルト、蟻酸コバルト、炭酸コバルト、コバルトアセチルアセトネート、硫酸コバルト、塩化コバルト、臭化コバルト、水酸化コバルト、硝酸コバルト、炭酸コバルト等が挙げられ、無水物であっても、水和物であってもよい。これらのコバルト化合物は、特に好ましくは、着色防止効果が優れている点で、酢酸コバルト、蟻酸コバルト、炭酸コバルト、コバルトアセチルアセトネート、硫酸コバルトである。

本発明のポリエステル樹脂組成物中に含まれるコバルト化合物の量としては、樹脂組成物中に含まれるコバルト元素の重量分率を以て示すことができ、その範囲としては5～200ppmであることが好ましい。5ppm未満では着色防止効果が十分に発揮されず、200ppmを越えると、ポリマーが青く着色したり、黒みを帯びたりする。好ましくは、10～150ppm、更に好ましくは10～100ppmである。

本発明のポリエステル樹脂組成物に含まれる環状ダイマーの量は、樹脂組成物の重量に対して3重量%以下であることが必要である。ここで述べる環状ダイマーとは、トリメチレンテレフタレート単位が環状につながったダイマーである。このオリゴマーが3重量%よりも多く樹脂組成物に含まれると、昇華性が非常に高いので紡糸時に紡口の周り、油剤ノズルやガイドに析出し、ワイピング周期が短くなる他、ひどい場合には毛羽や糸切れが発生する。2週間以上の長時間紡糸を安定に行うためには、2重量%以下、更に好ましくは1重量%以下である。

本発明のポリエステル樹脂組成物に含まれるビス(3-ヒドロキシプロピル)エーテル( $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ :以下、BPEと略記する)は、樹脂組成物の重量に対して2重量%以下であることが必要である。BPEは、重合過程で以下の式に示すようにトリメチレングリコールが2量化して生成するが、分子の両末端にヒドロキシ基を有しているのでそのままポリトリメチレンテレフタレートの中に共重合される。BPEの生成量は、重合触媒、添加剤、重合温度、重合時間、トリメチレングリコールの量に依存する。



共重合されたBPEは、耐熱性や耐光性の低いエーテル単位を有

しているために、樹脂組成物の溶融安定性や耐光性を低下させる。B P Eの量が2重量%を越すと、溶融安定性が著しく低下して着色したり、強度を低下させ易くする。

しかしながら、B P Eは樹脂組成物に悪影響のみを及ぼすのではなく、B P Eの量が増えると、得られた繊維の分散染料に対する染色性が向上することがわかった。特に、B P Eの量を0.4～1重量%の範囲にすると、耐熱性、耐光性を大きく落とさずに、常圧可染性を示す。常圧可染性を示すということは、例えば、100℃以上の温度で染色すると劣化が生じる他の繊維、例えば、ポリウレタン繊維、ウール、絹、アセテート繊維等と複合した布帛を常圧染色することも可能となり、ポリトリメチレンテレフタレート繊維の可能性を大きく広げるものとなる。なお、おおよそ4% o w f以下の染料濃度の場合には、この効果は顕著である。

これらのことから、本発明のポリエステル樹脂組成物に含まれるB P Eは好ましくは1重量%以下であり、更に好ましくは0.4～1重量%である。

本発明のポリエステル樹脂組成物には、必要に応じて、各種の添加剤、例えば、艶消し剤、熱安定剤、消泡剤、整色剤、難燃剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、赤外線吸収剤、結晶核剤、増白剤などが共重合または混合の態様で含まれてもよい。

特に、本発明のポリエステル樹脂組成物の溶融時の粘度低下を抑制したり、紡糸前の乾燥や熱処理時に刺激臭の強いアクロレインやアリルアルコール等の熱分解によって生成する低分子量の副生を抑えるためには、ヒンダードフェノール系酸化防止剤を添加することも好ましい。このようなヒンダードフェノール系酸化防止剤としては、公知のものを使用してよく、例示するならばペンタエリスリトールテトラエキス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒド



ロキシフェニル) プロピオネート]、1, 1, 3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル) ブタン、1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル) ベンゼン、3, 9-ビス[2-[3-(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル) プロピオニルオキシ]-1, 1-ジメチルエチル]-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ[5, 5]ウンデカン、1, 3, 5-トリス(4-tert-ブチル-3-ヒドロキシ-2, 6-ジメチルベンゼン) イソフタル酸、トリエチルグリコール-ビス[3-(3-tert-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート]、1, 6-ヘキサンジオール-ビス[3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート]、2, 2-チオ-ジエチレン-ビス[3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート]、オクタデシル-3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート]を例示することができる。中でもペンタエリスリトール-テトラエキス[3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート]等が挙げられる。この場合ヒンダードフェノール系酸化安定剤は、ポリトリメチレンテレフタレートに結合していてもよく、単に樹脂組成物に分散していてもよい。

ヒンダードフェノール系酸化安定剤の樹脂組成物中の量としては、樹脂組成物の重量に対して、1重量%以下が好ましい。これは、1重量%を越えると着色する場合があることと、1重量%以上添加しても熔融安定性を向上させる能力が飽和するからである。好ましくは、0.02~0.5重量%である。

更に、白度を向上させるためには増白剤を用いてもよく、例えば、イーストマン社のイーストブライトや、特開平5-262862

号公報に記載されているホスタパール顔料が挙げられる。用いる増白剤の量としては、樹脂組成物の重量に対して、増白効果と染色物の発色性の観点から0.5重量%以下が好ましい。

本発明のポリエステル樹脂組成物の製造方法については特に制限はないが、好ましい方法としては大きく分けて以下の2つの方法がある。

まず、第一の方法は、テレフタル酸ジメチルのようなテレフタル酸の低級アルコールジエステルとトリメチレングリコールを原料に用いる方法である。

すなわち、テレフタル酸ジメチルのようなテレフタル酸の低級アルコールジエステルとトリメチレングリコールを200～240℃の温度で反応させてエステル交換させ、その後少なくとも1 torr以下、好ましくは0.5 torr以下の減圧下、250～290℃、好ましくは260～280℃で重縮合反応させて目的とするポリマーを得る。ここで重縮合反応温度は特に重要であり、温度が高くなると反応速度は速くなるが、着色し易くなる。逆に260℃よりも低い温度で重合を行うと、環状ダイマー量が増えてしまう。従って、反応速度と環状ダイマー量をよくバランスさせて反応温度を選択することが好ましい。好ましい温度としては、260～280℃である。

テレフタル酸の低級アルコールジエステルとトリメチレングリコールエステル交換触媒の仕込み時のモル比は1:1.3～1:4、好ましくは1:1.5～1:2.5である。1:1.3よりもトリメチレングリコールが少なければ、反応時間が著しく長くなってポリマーが着色してしまう。また、1:4よりもトリメチレングリコールの量が多くなると、BPEの生成量が2重量%よりも多くなってしまう。

エステル交換触媒は必ず用いることが必要であり、好ましい例としては例えば、酢酸カルシウム、酢酸マグネシウム、酢酸亜鉛、酢酸チタン等が挙げられる。エステル交換触媒量としては、好ましくは用いるテレフタル酸ジエステルに対し 0.02 ~ 0.1 重量%である。尚、酢酸マンガンもエステル交換触媒として作用するが、環状ダイマーの量が 3 重量%を越えるために、後述するように環状ダイマー量を減らすことができる固相重合を行わない場合には、酢酸マンガンを使用することは避けるべきである。

重縮合触媒は必ず用いることが必要であり、例えば、チタンテトラブトキシドやチタンテトライソプロポキシドに代表されるチタンアルコキサイド、酢酸アンチモン、三酸化アンチモン等が挙げられるが、反応速度が速く、環状ダイマー量が少ない点でチタンテトラブトキシドが特に好ましい。重縮合触媒量としては、好ましくは用いるテレフタル酸ジエステルに対し 0.03 ~ 0.1 重量%である。

こうして第一の方法で得られた樹脂組成物の極限粘度は、0.4 から 0.8 程度まで到達させることができる。また、環状ダイマー量は通常 2 ~ 3 重量%、BPE量は 0.2 重量%以下である。

第二の方法は、テレフタル酸とトリメチレングリコールを原料に用いる方法である。

すなわち、テレフタル酸とトリメチレングリコールを 200 ~ 240 °C の温度で反応させてエステル交換させ、その後少なくとも 1 torr 以下、好ましくは 0.5 torr 以下の減圧下、250 ~ 290 °C、特に好ましくは第一の方法と同じ理由から 260 ~ 280 °C で重縮合反応させて目的とする樹脂組成物を得る。この場合、エステル交換反応を円滑に進めるために、反応開始の段階で、エステル交換反応物であるテレフタル酸ビス(3-ヒドロキシプロピル

) を 5 ～ 50 重量% 添加して、反応を均一に行う方法も反応速度を速める観点から好ましい。

テレフタル酸とトリメチレングリコールエステル交換触媒の仕込み時のモル比は 1 : 1.3 ～ 1 : 4、好ましくは 1 : 1.5 ～ 1 : 2.1 である。1 : 1.3 よりもトリメチレングリコールが少なければ、反応時間が著しく長くなって樹脂組成物が着色してしまう。また、1 : 4 よりもトリメチレングリコールの量が多くなると、BPE の生成量が 2 重量% よりも多くなってしまう。

テレフタル酸から遊離するプロトンがエステル交換触媒として働くために、エステル交換触媒は必ずしも必要ではないが、反応速度を速めるためには用いることが好ましい。好ましい例としては例えば、チタンテトラブトキシドやチタンテトライソプロポキシドに代表されるチタンアルコキサイド等が挙げられる。エステル交換触媒量としては、好ましくは用いるテレフタル酸に対し 0.02 ～ 0.1 重量% である。

重縮合触媒は必ず用いることが必要であり、例えば、チタンテトラブトキシドやチタンテトライソプロポキシドに代表されるチタンアルコキサイド、酢酸アンチモン、三酸化アンチモン等が挙げられるが、反応速度が速く、環状ダイマー量が少ない点でチタンテトラブトキシドが特に好ましい。重縮合触媒量としては、好ましくは用いるテレフタル酸に対し 0.03 ～ 0.1 重量% である。

こうして第二の方法で得られた樹脂組成物の極限粘度は、0.4 ～ 0.8 程度まで到達させることができる。また、環状ダイマー量は通常 2 ～ 3 重量%、BPE 量は 0.5 ～ 2 重量% である。従って、得られる繊維の染色性を高めるためには、原料にテレフタル酸を用いるのがよい。

なお、本発明に用いるリン化合物やコバルト化合物又、ヒンダー

ドフェノール系酸化防止剤や増白剤等は、上記2つの方法のいずれの場合においても、重合のどの段階で添加してもよく一気にあるいは数回に分けて添加してもよいが、リン化合物の添加は、エステル交換反応終了後以降がエステル交換反応を阻害することなく着色を最も抑えられる点で好ましい。なお、重合中の内容物の温度が用いるリン化合物の沸点よりも高くなる場合は、そのまま添加すると、蒸発して所定の量を添加することができなくなる。このような場合は、一度トリメチレングリコールに少なくとも50℃以上の温度で溶解させ、一度トリメチレングリコールと反応させて沸点を高めてから添加する方法が特に好ましい。このような方法を用いることで、所望するリン元素量を樹脂組成物に付与することが可能となる。また、コバルト化合物については、エステル交換触媒としても働くことができるので、エステル交換反応前に添加するのが好ましい。

こうして2つの方法で得られた樹脂組成物は本発明の目的を達成するものであるが、これらの方法では、得られる樹脂組成物の極限粘度を0.81以上に高めることは困難となる。例えば、極限粘度を上げるために反応温度を高くしたりすると、熱分解が起こり粘度が上がらなくなってしまう場合がある。そこで、0.81以上の極限粘度を達成する方法として、好ましい方法は固相重合を用いることである。固相重合を用いると2.0までも極限粘度を高めることが可能となる。固相重合はチップ、粉、繊維状、板状、ブロック状にした樹脂組成物を窒素、アルゴン等の不活性ガスの存在下、あるいは100 torr以下、好ましくは10 torr以下の減圧下で170～220℃、3～48時間程度行うことができる。固相重合を行う利点としては、極限粘度を上げることができる他、環状ダイマーは昇華性を有しているので固相重合中に環状ダイマーが樹脂組成物から抜け出し、樹脂組成物中の環状ダイマーの量を2重量%以

下、好ましくは1重量%以下にすることができる。この場合、固相重合前に、環状ダイマー量が3重量%を越える樹脂組成物であっても、固相重合後には環状ダイマー量を3重量%以下にすることも可能となる。

従って、熔融重合と固相重合を組み合わせることで、本発明の最も好ましいポリエステル樹脂組成物を製造することができる。

#### 発明の実施の形態

以下、実施例を挙げて本発明をより詳細に説明するが、いうまでもなく本発明は実施例などにより何ら限定されるものでない。なお、実施例中の主な測定値は以下の方法で測定した。

##### (1) ポリエステル樹脂組成物の極限粘度の測定

極限粘度 $[\eta]$ は、オストワルド粘度管を用い、35℃、o-クロロフェノールを用いて比粘度 $\eta_{sp}$ と濃度 $C$  (g/100ミリリットル)の比 $\eta_{sp}/C$ を濃度ゼロに外挿し、以下の式に従って求めた。

$$[\eta] = \lim_{C \rightarrow 0} (\eta_{sp} / C)$$

##### (2) ポリエステル樹脂組成物中のリン元素量、コバルト元素量、重縮合触媒として用いる金属元素量、X値の測定

リン元素量、コバルト元素量、チタン等の重縮合触媒として用いる金属元素量は、高周波プラズマ発光分光分析（機種：IRIS-AP、サーモジャーレルアッシュ社製）を用いて測定した。

分析試料は以下のようにして調製した。三角フラスコに0.5gの樹脂組成物と15ミリリットルの濃硫酸を加え、150℃のホットプレート上で3時間、350℃のホットプレート上で2時間分解させた。冷却後、過酸化水素水を5ミリリットル加え、酸化分解し

た後、その液を5ミリリットルまで濃縮し、濃塩酸／水（1：1）の水溶液を5ミリリットル加え、更に水を40ミリリットル加えて分析試料とした。

X値は、重縮合触媒として用いる金属元素のモル数に対するリン化合物のリン元素のモル数の割合（＝リン化合物のリン元素のモル数／重縮合触媒として用いる金属元素のモル数）を示す。

### （3）ポリエステル樹脂組成物の着色度（黄色み）の測定

微細化した樹脂組成物を用い、カラーコンピューター（スガ試験機社製）を用いて測色した。b値は黄色みと青みを示すものであり、0から数値が大きくなるにつれて黄色みが増す。逆に、0から数値が小さくなると青みが増す。0に近づくほど無色であることを示す。

### （4）ポリエステル樹脂組成物の融点の測定

セイコー電子社製DSCを用い、2.0℃／minの昇温速度で100ミリリットル／minの窒素気流下中で測定した。ここでは、融解のピークのピーク値を融点とした。

### （5）ポリエステル樹脂組成物の環状ダイマー量の測定

樹脂組成物0.3gを計り取り、ヘキサフルオロイソプロパノール5ミリリットルとクロロホルム5ミリリットルの混合物に加え室温で溶解した。完全に溶解した後、クロロホルムを5ミリリットルを加え、更に約80ミリリットルのアセトニトリルを加えた。この時、不溶物が析出するがこれをろ別し、そのろ液をすべて300ミリリットルのフラスコに移してアセトニトリルを追加し、総量200ミリリットルの透明な溶液を得た。

この溶液を高速液体クロマトグラフィーを用いて分析し、環状ダイマー量を測定した。カラムは $\mu$ Bondasphere 15 $\mu$  C-18-100A 3.9×190mm（ウォーターズ社製

を用い、移動相としては、水／アセトニトリル（容量比 30／70）を用い、検出には紫外線 242 nm の波長を用いた。温度は 45℃、流量は 1.5 ミリリットル／min であった。

#### （6）BPE の定量

微細化した樹脂組成物 2 g を 2 N の水酸化カリウムのメタノール溶液 25 ミリリットルに加え、還流下、4 時間かけて加溶媒分解し、このメタノール溶液を用いてガスクロマトグラフィーにより定量した。

カラムは DURABOND DB-WAX 0.25 mm × 30 m (0.25 μm) を用いヘリウム 100 ミリリットル／min を流しながら、150 から 230℃まで 20℃／min の昇温速度で測定した。

#### （7）紡糸方法、毛羽率

樹脂組成物を乾燥後、押出温度 270℃で溶融させ、紡口口金（36 孔、0.23 mm）を通し、1500 m／min の紡糸速度で溶融紡糸し、未延伸糸を巻き取った。次に、この未延伸糸をホットロール 55℃、ホットプレート 140℃を通し、2.4 倍延伸を行った。得られた繊維の織度、フィラメント数は、50 d／36 f に設定した。毛羽率は 500 g パーンを 1000 本取り、その中で表面に出た毛羽のあるものを数え、その数を 1000 で割った数値に 100 を掛けて毛羽率とした。

#### （8）ポリエステル樹脂組成物の溶融粘度保持率の測定

（7）の方法で得られた未延伸糸の極限粘度を、用いた樹脂組成物の極限粘度で除した数値に 100 を掛けた数値を溶融粘度保持率とした。

#### （9）繊維の力学物性（強度、伸度、弾性率）の測定

繊維の各種力学物性は、JIS-L-1013 に準じて測定した



。

## (10) 弾性回復率の測定

繊維をチャック間距離 20 cm で引っ張り試験機に取り付け、伸長率 20 % まで引っ張り速度 20 cm/min で伸長し 1 分間放置した。その後、再び同じ速度で収縮させ、応力-歪み曲線を描く。収縮中、応力がゼロになった時の伸度を残留伸度 (A) とする。弾性回復率は以下の式に従って求めた。

$$\text{弾性回復率} = (20 - A) / 20 \times 100 (\%)$$

## (11) 複屈折率の測定

繊維便覧-原料編、P 969 (第5刷 [1978] 丸善株式会社) 光学顕微鏡とコンペンセーターを用いて、繊維の表面に観察されるリターデーションから求めた。

## 〔実施例 1〕

反応容器にテレフタル酸ジメチル (以下、DMT と略記する) 25000 重量部、トリメチレングリコール 21553 重量部に酢酸カルシウムと酢酸コバルト 4 水和塩の 7 : 1 混合物を 0.1 重量% / DMT (この単位は DMT に対する重量%を表す) を仕込み、常圧下、ヒーター温度 240 °C で加熱の下、4 時間のエステル交換反応を行った。次に、このエステル交換反応生成物にチタンテトラブトキシドを 0.1 重量% / DMT、トリメチルホスフェートを 0.05 重量% / DMT を添加し、270 °C、0.2 torr で攪拌下で 3 時間重縮合して樹脂組成物を得た。この樹脂組成物の極限粘度は、0.70 であり、ポリトリメチレンテレフタレートの量は 97 重量%、BPE の量は 0.07 重量%、環状ダイマーの量は 2.4 重量%、リン元素の量は 105 ppm、コバルト元素量は 30 ppm であった。この樹脂組成物を用いて熔融紡糸し、延伸して得られた繊維は、白度に優れたもので、毛羽率が低く、紡糸段階での粘度

低下は小さいものであった。表 1 にこの樹脂組成物の組成、熔融時の粘度保持率、及び樹脂組成物の紡糸、延伸を経た後の繊維の性能を示す。

〔実施例 2、3〕

酢酸コバルト、トリメチルホスフェートの量を変えて、実施例 1 を繰り返した。得られた樹脂組成物の物性は表 1 に示す。この樹脂組成物を用いて得られた繊維は、いずれも白度に優れ、毛羽率が 0.2 % と低く、紡糸段階での粘度低下が小さいものであった。

〔実施例 4〕

エステル交換反応にエステル交換触媒として、酢酸カルシウムと酢酸コバルト 4 水和塩の 7 : 1 混合物を理論ポリマー量の 0.1 重量 % 加え、重合温度 250 °C、重合時間を 2 時間にして、実施例 1 と同様の実験を行った。得られた樹脂組成物の物性は表 1 に示す。この樹脂組成物を用いて得られた繊維は、白度に優れ、毛羽率が低く、紡糸段階での粘度低下は小さいものであった。

〔実施例 5〕

テレフタル酸（以下、TPA と略記する）1300 重量部、トリメチレングリコール 1369 重量部、酢酸コバルト 4 水和塩 0.01 重量 % / TPA のスラリーを、常圧下、ヒーター温度 240 °C でエステル交換した。次に、チタンテトラブトキシドを 0.1 重量 % / DMT、トリメチルホスフェートを 0.05 重量 % / TPA を加え、270 °C、0.2 torr で 3 時間重縮合した。得られた樹脂組成物の物性は表 1 に示す。この樹脂組成物を用いて得られた繊維は、白度に優れ、毛羽率が低く、紡糸段階での粘度低下は小さいものであった。

〔実施例 6〕

酢酸コバルト 4 水和塩の代わりに炭酸コバルト、トリメチルホス

フェートの代わりにトリブチルホスフェートを用い添加量を変えて実施例 5 を繰り返した。得られた樹脂組成物の物性は表 1 に示す。

この樹脂組成物を用いて得られた繊維は、白度に優れ、毛羽率が低く、熔融粘度低下が小さいものであった。

〔実施例 7〕

トリメチルホスフェートの代わりに、トリブチルホスファイトを用い、酢酸コバルト 4 水和塩を用いずに実施例 5 を繰り返した。得られた樹脂組成物の物性は表 1 に示す。この樹脂組成物を用いて得られた繊維は、白度に優れ、毛羽率が低く、紡糸段階での粘度低下は小さいものであった。なお、この場合、重縮合反応は 4.5 時間かかった。

〔実施例 8〕

実施例 1 の樹脂組成物を窒素気流下、215℃、5 時間固相重合した。得られた樹脂組成物の物性は表 1 に示す。この樹脂組成物中の環状ダイマー量は大幅に減少した。また、粘度の増大を反映して、得られた繊維の強度が高くなった。

〔参考例 1〕

実施例 1 で得た繊維の 1 口編地 (28 G、天竺) を 180℃、30 秒熱セットし、その後、ダイアニックスブラック HG-FS (ダイスタージャパン社製、分散染料) 4% o w f を用い、pH 5 でディスパー TL (明成化学社製) 1 g / リットル存在下、浴比 1 : 30 で 98℃で 1 時間染色した。染料吸尽率は 53% であり、染色物を 63℃で 27 時間フェードメーター中に置いて耐光性を調べたが、退色はなかった。これに対し、実施例 6 で得た繊維を用いて同じような実験を行ったところ、染料吸尽率は 84% であり、耐光性テストでも退色はなかった。

〔比較例 1〕

エステル交換触媒としてチタンテトラブトキシド 0.1 重量% / DMT、エステル交換触媒としてチタンテトラブトキシド 0.1 重量% / DMT を用い、トリメチルホスフェートと酢酸コバルトを用いずに、実施例 1 を繰り返した。得られた樹脂組成物の物性は表 1 に示す。この樹脂組成物は着色が激しく、また熔融安定性が低いいため強度が低い繊維しか得られなかった。

〔比較例 2〕

重縮合温度を 250℃ に下げて、トリメチルホスファイトと酢酸コバルトを用いずに、実施例 1 を繰り返した。得られた樹脂組成物の物性は表 1 に示す。この樹脂組成物は着色が激しく、また熔融安定性が低いいため強度が低い繊維しか得られなかった。この樹脂組成物は、環状ダイマー量が 3 重量% を越えたため、毛羽率が高くなった。

〔比較例 3〕

比較例 1 で得られた樹脂組成物を窒素気流下、215℃、5 時間固相重合し、極限粘度 1.1 の樹脂組成物を得た。この樹脂組成物は、ポリトリメチレンテレフタレート 98 重量% 含み、環状ダイマー量は 1.0 重量% であり、毛羽率は 0.1 と良好であった。

しかしながら、リン化合物を有していないので、この樹脂組成物を用いて紡糸したところ、粘度保持率は 64% まで低下し、得られた繊維は強度 3.5 g/d、伸度 35% の力学物性しか発現しなかった。

〔比較例 4〕

実施例 1 において、トリメチレングリコールの使用量を 8 倍に増やして実験を行った。得られた樹脂組成物の BPE 量は、2.1 重量% であった。この樹脂組成物は、ポリトリメチレンテレフタレートを 96 重量% 含んだ樹脂組成物であった。

この樹脂組成物を用いて繊維化し、参考例 1 と同様にして染色後、フェードメーターで耐光テストを行ったところ、染料吸尽率は 90 %であったが、染色物の退色が認められた。

〔比較例 5〕

T P A 1 3 0 0 重量部、トリメチレングリコール 1 3 6 9 重量部、酢酸コバルト 0. 0 1 重量% / T P A のスラリーを、常圧下、ヒーター温度 2 4 0 °C でエステル交換した。次に、ブチル錫酸を 0. 1 重量% / D M T、トリデシルホスファイトを 0. 0 5 重量% / T P A を加え、2 7 0 °C、0. 2 t o r r で 4 時間重縮合した。

この樹脂組成物は、ポリトリメチレンテレフタレート を 9 6 重量% 含んだ樹脂組成物で、b 値は 1 4 と黄色く着色しており、環状ダイマー量は 3. 4 重量% であった。この樹脂組成物を用いて得られた繊維は、黄色く着色しており、環状ダイマー量が多いため毛羽率が 0. 9 と高かった。

〔実施例 9〕

エステル交換反応終了後、ペンタエリスリトールテトラエキス [ 3 - ( 3 , 5 - ジーtert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート ] (イルガノックス 1 0 1 0、チバスベシャリティーケミカル社製) を 0. 0 7 重量% / T P A 加えた以外は、実施例 6 を繰り返した。得られた樹脂組成物は、ポリトリメチレンテレフタレート を 9 7 重量% 含んだ樹脂組成物で、粘度保持率は 9 8 % まで向上した。

この樹脂組成物を 3 mm 角にカットし 1 3 0 °C で 6 時間、空气中で加熱して、生成したアクロレインとアリルアルコールをドライアイス-メタノール浴中で捕捉した。この時のアクロレイン、アリルアルコールの生成量は 1 g の樹脂組成物の 1 h r 当り、各々 0. 1 5 m g , 0. 2 0 m g であった。これに対し、実施例 1 の樹脂組成

物のアクロレイン、アリルアルコールの生成量は各々 0.51 mg, 0.82 mg であった。

〔比較例 6〕

トリメチルホスフェートを 0.05 重量%用いる代りに、トリス (2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル) ホスファイトを 0.05 重量%を用いて実施例 1 を繰り返した。得られた樹脂組成物は極限粘度 0.74 であり、ポリトリメチレンテレフタレート を 96 重量%含み、リン元素量は 5 ppm、環状ダイマー量は 3.1 重量%、BPE の量は 0.07 重量%であった。この樹脂組成物を用いて紡糸したところ粘度保持率は 84% であり、強度 3.8 g/d、伸度 33% であった。

表 1 ポリエステル樹脂組成物の組成とその繊維物性

実施例	トリメチレン テレフタレート 量	リン 元素 量 ppm	カル 元素 量 ppm	X値	極限 粘度 dl/g	b値	融点 ℃	環状 ジマー 重量%	BPE量 重量%	複屈折率	強度 g/d	伸度 %	弾性 率 g/d	弾性 回復 率 %	粘度 保持 率 %	毛羽 率 %
1	97	105	27	1.2	0.70	-2	233	2.4	0.07	0.075	4.6	35	23	90	98	0.2
2	97	105	0	0.7	0.70	6.2	233	1.7	0.07	0.074	4.6	32	25	90	97	0.2
3	97	51	0	0.51	0.71	7.1	232	2.2	0.06	0.073	4.5	36	23	88	96	0.2
4	97	111	27	1.2	0.62	0.7	232	2.1	0.06	0.071	4.7	32	25	89	97	0.4
5	97	89	19	1.2	0.79	4.2	230	2.1	0.68	0.065	4.6	35	23	88	98	0.2
6	97	62	100	2.1	0.78	1.0	230	2.2	0.76	0.064	4.4	31	25	87	96	0.3
7	97	100	0	1.88	0.68	4.2	230	2.1	0.66	0.063	4.6	32	26	89	98	0.2
8	98	105	30	1.2	1.10	0.1	232	0.9	0.68	0.071	5.1	33	26	88	92	0.1
9	97	61	95	2.1	0.80	1.0	230	2.4	0.80	0.070	4.3	34	25	89	98	0.2
比較例																
1	97	0	0	0	0.71	12.2	232	2.4	0.08	0.065	3.9	33	25	90	85	0.2
2	95	0	0	0	0.71	13.2	232	3.6	0.08	0.068	3.8	35	25	90	87	1.1

### 産業上の利用可能性

本発明のポリエステル樹脂組成物の設計によれば、ポリトリメチレンテレフタレートは重合度低下が抑制され、熔融安定性が十分に高められた樹脂組成物を調製することができる。本発明のポリエステル樹脂組成物を用いることで、ポリマーを重合度低下の抑制のもとで熔融紡糸することが可能となり、高強度でかつ白度に優れたポリトリメチレンテレフタレート繊維を安定に得ることができる。

本発明のポリエステル樹脂組成物を用いて得られるポリトリメチレンテレフタレート系繊維は、加工性も良好なので、インナーウェア、アウターウェア、スポーツウェア、水着、パンティストッキング、裏地等に代表される衣料に好適な繊維素材であり、カーペット、芯地、フロッキー等の資材用途に向けた繊維素材としても用いることができる。また、この樹脂組成物は、フィルムシート等の押出成形等にも良好に用いられる。



## 請 求 の 範 囲

1. 下記の(1)～(4)の条件を満たす、極限粘度が0.4～2のポリエステル樹脂組成物

(1) 90重量%以上がポリトリメチレンテレフタレートから構成されること

(2) リン元素量として10～250ppmに相当するリン化合物を含むこと

(3) 3重量%以下の環状ダイマーを含むこと

(4) 2重量%以下のビス(3-ヒドロキシプロピル)エーテルを含んでいて、かつポリトリメチレンテレフタレートに共重合されていること。

2. 重縮合触媒として用いる金属元素のモル数に対するリン化合物のリン元素のモル数の割合が、0.4～3であることを特徴とする請求項1記載のポリエステル樹脂組成物。

3. リン化合物が、 $O=P(OR_1)(OR_2)(OR_3)$ なるホスフェートまたは $P(OR_4)(OR_5)(OR_6)$ なるホスファイトであることを特徴とする請求項1または2記載のポリエステル樹脂組成物(ここで、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ 及び $R_6$ は、異種または同種であり、水素原子、または炭素数1～8までの有機基、アルカリ金属、アルカリ土類金属から選ばれたものである)。

4. 5～200ppmのコバルト元素量に相当するコバルト化合物が更に含有されることを特徴とする請求項1～3記載のポリエステル樹脂組成物。

5. コバルト化合物が酢酸コバルト、蟻酸コバルト、炭酸コバルト、コバルトアセチルアセトネート、硫酸コバルトから選ばれた少なくとも1種であることを特徴とする請求項4記載のポリエステル

樹脂組成物。

6. 共重合されたビス(3-ヒドロキシプロピル)エーテルが0.4～1重量%であることを特徴とする請求項1～5記載のポリエステル樹脂組成物。

7. ヒンダードフェノール系酸化防止剤を1重量%以下含有することを特徴とする請求項1～6記載のポリエステル樹脂組成物。

8. 極限粘度が0.81～2であり、環状ダイマー量が2重量%以下であることを特徴とする請求項1～7記載のポリエステル樹脂組成物。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP98/03959

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>6</sup> C08L67/02, C08K5/00, C08G63/672, D01F6/62, D01F6/84 //  
(C08K5/00, C08K5:52, C08K5:098, C08K5:13)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>6</sup> C08L67/00-08, C08K3/00-13/08, C08G63/00-91, D01F6/62,  
D01F6/84-94

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  
WPI/L

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	US, 5798433, A (W. Schmidt), 25 August, 1998 (25. 08. 98), Claims ; column 1, line 66 to column 2, line 8 ; column 3, line 62 to column 4, line 67 & DE, 19705249, A1 & EP, 859020, A2	1-8
Y	JP, 8-73581, A (Hoechst AG.), 19 March, 1996 (19. 03. 96), Claims & EP, 699700, A2 & DE, 4430634, A1 & BR, 9503818, A	1-8
Y	JP, 5-262862, A (Hoechst Celanese Corp.), 12 October, 1993 (12. 10. 93), Claims ; Example 2 & EP, 547553, A1 & US, 5340909, A	1-8
A	JP, 8-311177, A (Nippon Ester K.K.), 26 November, 1996 (26. 11. 96), Claims (Family: none)	1-8

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  
 "E" earlier document but published on or after the international filing date  
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone  
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art  
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
2 December, 1998 (02. 12. 98)

Date of mailing of the international search report  
15 December, 1998 (15. 12. 98)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP98/03959

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 8-120521, A (Nippon Ester K.K.), 14 May, 1996 (14. 05. 96), Claims (Family: none)	1-8
A	JP, 6-41287, A (Hoechst Celanese Corp.), 15 February, 1994 (15. 02. 94), Claims ; column 11, line 40 to column 12, line 3 ; Examples 1, 2 & US, 4990594, A & EP, 447110, A2 & CA, 2036515, A & PT, 96971, A	1-8
A	JP, 4-279633, A (Hoechst Celanese Corp.), 5 October, 1992 (05. 10. 92), Claims ; column 9, lines 14 to 27 ; Examples 1, 2 & US, 5019640, A & EP, 437333, A2 & CA, 2032358, A	1-8
A	JP, 2-24123, A (Amoco Corp.), 1 February, 1991 (01. 02. 91), Claims ; page 9, upper left column, line 18 to lower left column, line 13 ; Examples 2, 4, 6, 8, 9, 11, 15 to 24 & EP, 399799, A1 & WO, 9014375, A & CA, 2016744, A & ZA, 9003202, A & EP, 428722, A1 & CN, 1047510, A & BR, 9002431, A & BR, 9006773, A	1-8
A	JP, 51-68489, A (Eastman Kodak Co.), 14 June, 1976 (14. 06. 76), Claims ; page 4, upper right column, line 6 to lower right column, line 1 ; Examples 7 to 11, 15, 16, 18 to 20 & DE, 2548630, A & FR, 2289524, A & GB, 1522656, A & CA, 1057734, A & IT, 1044090, B	1-8

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl <sup>6</sup> C08L67/02, C08K5/00, C08G63/672, D01F6/62, D01F6/84// (C08K5/00, C08K5:52, C08K5:098, C08K5:13)		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl <sup>6</sup> C08L67/00-08, C08K3/00-13/08, C08G63/00-91, D01F6/62, D01F6/84-94		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)  WPI/L		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
P, X	US, 5798433, A (W.Schmidt), 25. 8月. 1998 (25. 08. 98), 特許請求の範囲, 1欄66行-2欄8行, 3欄62行-4欄67行 &DE, 19705249, A1&EP, 859020, A2	1-8
Y	JP, 8-73581, A (ヘキスト・アクチエンゲゼルシャフト), 19. 3月. 1996 (19. 03. 96), 特許請求の範囲 &EP, 699700, A2&DE, 4430634, A1 &BR, 9503818, A	1-8
Y	JP, 5-262862, A (ヘキスト・セラニーズ・コーポレーション), 12. 10月. 1993 (12. 10. 93), 特許請求の範囲, 実施例2 &EP, 547553, A1&US, 5340909, A	1-8
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 02. 12. 98	国際調査報告の発送日 15.12.98	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 大熊 幸治 電話番号 03-3581-1101 内線 3459	4 J 9042

C (続き). 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, 8-311177, A (日本エステル株式会社), 26. 11月. 1996 (26. 11. 96), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-8
A	JP, 8-120521, A (日本エステル株式会社), 14. 5月. 1996 (14. 05. 96), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-8
A	JP, 6-41287, A (ヘキスト・セラニーズ・コーポレーション), 15. 2月. 1994 (15. 02. 94), 特許請求の範囲, 11欄40行-12欄3行, 例1, 例2 &US, 4990594, A&EP, 447110, A2 &CA, 2036515, A&PT, 96971, A	1-8
A	JP, 4-279633, A (ヘキスト・セラニーズ・コーポレーション), 5. 10月. 1992 (05. 10. 92), 特許請求の範囲, 9欄14-27行, 実施例1, 実施例2 &US, 5019640, A&EP, 437333, A2 &CA, 2032358, A	1-8
A	JP, 2-24123, A (アモコ コーポレーション), 1. 2月. 1991 (01. 02. 91), 特許請求の範囲, 9頁左上欄18行-左下欄13行, 例2, 4, 6, 8, 9, 11, 15-24 &EP, 399799, A1&WO, 9014375, A &CA, 2016744, A&ZA, 9003202, A &EP, 428722, A1&CN, 1047510, A &BR, 9002431, A&BR, 9006773, A	1-8
A	JP, 51-68489, A (イーストマン・コダック・カンパニー), 14. 6月. 1976 (14. 06. 76), 特許請求の範囲, 4頁右上欄6行-右下欄1行, 例7-11, 15, 16, 18-20 &DE, 2548630, A&FR, 2289524, A &GB, 1522656, A&CA, 1057734, A &IT, 1044090, B	1-8